



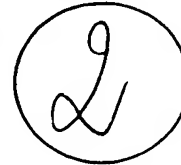
⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 05 259 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 198 05 259.6
⑳ Anmeldetag: 10. 2. 98
㉑ Offenlegungstag: 13. 8. 98



⑮ Int. Cl.⁶:
C 01 G 25/00
B 01 D 53/86
B 01 D 53/94
B 01 J 23/10
B 01 J 23/63
B 01 J 23/83
// (B 01 J 23/10,
101:50)(B 01 J 23/63,
101:50)(B 01 J 23/83,
101:50)

DE 198 05 259 A 1

⑳ Unionspriorität:
9-26851 10. 02. 97 JP
㉒ Anmelder:
Daihatsu Motor Co., Ltd., Ikeda, Osaka, JP
㉔ Vertreter:
Palgen und Kollegen, 45133 Essen

㉖ Erfinder:
Tanaka, Hirohisa, Shiga, JP; Yamada, Koji, Shiga,
JP; Yamamoto, Mari, Shiga, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Rechercheantrag gem. Paragraph 43 Abs. 1 Satz PatG ist gestellt

- ⑮ Sauerstoff speicherndes Zer-Komplexoxid
⑮ Ein Sauerstoff speicherndes Zer-Komplexoxid mit folgender Formel:
 $Ce_{1-(x+y)}Zr_xR_yO_{2-z}$,
wobei "R" ein seltenes Erdmetall oder seltene Erdmetalle außer Zer darstellt, wobei "z" den durch die Valenz des enthaltenen seltenen Erdmetalls bestimmten Grad an Sauerstoffmangel darstellt und wobei $0,2 \leq x + y \leq 0,9$, $0,1 \leq x \leq 0,8$ und $0,05 \leq y \leq 0,3$ ist. Das Zer-Komplexoxid kann ein Edelmetall, wie Pd oder Rh, oder ein Übergangsmetall, wie Fe, tragen.

DE 198 05 259 A 1

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

1. Gebiet der Erfindung

Vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Sauerstoff speicherndes Zr-Komplexoxid, welches vorteilhaft in einem katalytischen Umwandler eines Fahrzeuges zur effizienten Reinigung von Abgasen eines Verbrennungsmotors durch Entfernen von Stickoxiden (NO_x), Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffen (HC) angewendet werden kann.

2. Beschreibung des Standes der Technik

Wie bekannt, enthalten die Abgase eines Kraftfahrzeugverbrennungsmotors unvermeidbar schädliche Substanzen, wie NO_x , CO, HC. In letzter Zeit sind zum Schutz der Umwelt die Beschränkungen hinsichtlich des Abgases strenger geworden.

Andererseits besteht angesichts einer Kraftstoffeinsparung eine steigende Neigung, einen Verbrennungsmotor in magerem Zustand statt bei stöchiometrischem Luft-Kraftstoff-Gemisch zu betreiben, während ein Fahrzeug mit Ausnahme von Leerlauf- und Beschleunigungsphasen normal läuft. Aus diesem Grunde ist die Entwicklung eines katalytischen Umwandlers, welcher in der Lage ist, die vorstehenden schädlichen Substanzen nicht nur in stöchiometrischem Zustand sondern auch in magerem Zustand effizient zu entfernen, stark erwünscht.

Am häufigsten wird ein sogenannter Drei-Wege-Katalysator zum Entfernen der vorstehenden schädlichen Substanzen genutzt. Ein Drei-Wege-Katalysator nutzt als aktive Substanz ein Edelmetall bzw. Metalle, wie Pt, Pd und/oder Rh, um NO_x zu N_2 zu reduzieren und CO und HC zu CO_2 und H_2O zu oxidieren. Auf diese Weise funktioniert der katalytische Umwandler sowohl zur Oxidation als auch zur Reduktion als Katalysator.

Es wurden verschiedene Forschungen durchgeführt, um die Funktionsweise eines Drei-Wege-Katalysators zu verbessern. Einer der Drei-Wege-Katalysatoren, die aus solchen Forschungen gefolgt sind, verwendet Zeroxid (CeO_2) mit einer Fähigkeit, Sauerstoff zu speichern; d. h. der Fähigkeit, gasförmigen Sauerstoff in der Kristallstruktur einzulagern und eingelagerten Sauerstoff aus der Kristallstruktur abzugeben. Im einzelnen wird CeO_2 zu einem Drei-Wege-Katalysator gegeben, um die Sauerstoffkonzentration der Gasphase anzupassen und zwar derart, daß bei Sauerstoff-reichem Zustand überschüssiger Sauerstoff der Gasphase in der Kristallstruktur des CeO_2 eingelagert wird, um den Katalysator bei der Reduktion von NO_x zu N_2 zu unterstützen, und daß bei CO- und/oder HC-reichem Zustand eingelagerter Sauerstoff in die Gasphase abgegeben wird, um den Katalysator bei der Oxidation von CO und HC zu CO_2 und H_2O zu unterstützen.

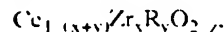
Andererseits besteht ein steigender Bedarf, die Montageposition des katalytischen Umwandlers von unterhalb des Bodenblechs zu dem Auspuffkrümmer, welcher nahe dem Motor liegt, zu verlagern, wodurch der Katalysator schnell nach dem Start des Motors aufgewärmt werden kann. Allerdings kann der katalytische Umwandler, wenn er nahe dem Motor angeordnet ist, häufig hohen Temperaturen von nicht unter 900°C ausgesetzt sein, welches ein Wachstum der Korngröße des CeO_2 aufgrund von Sintervorgängen verursachen kann. Als Folge verringert sich die spezifische Oberfläche des CeO_2 und die Sauerstoffspeicherkapazität des CeO_2 , so daß die erwünschte Verbesserung des Drei-Wege-Katalysators nicht erreicht werden kann.

Angesichts dieser Tatsache ist vorgeschlagen worden, Kornwachstum verhindernde Elemente, wie Zr und La, zu CeO_2 zuzugeben (sich z. B. JP-A-61-262521 oder JP-A-61-262522). Allerdings wurde gefunden, daß das hinzugegebene Zr oder La an den Körnern des CeO_2 auskristallisiert (lokal kristallisiert), so daß die inhärenten Eigenschaften des CeO_2 verloren gehen können. Folglich bestehen Schwierigkeiten in der Verwendung von CeO_2 bei hohen Temperaturen.

Offenbarung der Erfindung

Es ist somit ein Ziel vorliegender Erfindung, ein Sauerstoff speicherndes Zr-Komplexoxid bereitzustellen, welches in der Lage ist, selbst unter schwierigen Betriebsbedingungen, insbesondere bei hohen Temperaturen, eine hohe Sauerstoffspeicherkapazität zu bewahren.

Entsprechend vorliegender Erfindung wird ein Sauerstoff speicherndes Zr-Komplexoxid mit folgender Formel vorgeschlagen:



wobei "R" ein seltenes Erdmetall oder seltene Erdmetalle außer Zr darstellt, wobei "z" den durch die Valenz des enthaltenen seltenen Erdmetalls bestimmten Grad an Sauerstoffmangel darstellt und wobei $0.2 \leq x+y \leq 0.9$, $0.1 \leq x \leq 0.8$ und $0.05 \leq y \leq 0.3$ ist.

Vorzugsweise kann zumindest ein Teil des Zr-Komplexoxides eine feste Lösung sein. Im Einzelnen kann ein Teil des Ce in dem Kristall aus CeO_2 durch Zr und das andere seltene Erdmetall in fester Lösung ersetzt sein. Das in fester Lösung in dem Kristall aus CeO_2 befindliche Zr verhindert einen Massentransport von Ce (als Kation) und verhindert somit ein Kornwachstum (Sintern) des CeO_2 bei hohen Temperaturen.

Wie vorstehend definiert, liegt der Gehalt an Zr in dem Zr-Komplexoxid, definiert als "x", zwischen 0,1 und 0,8. Ein Gehalt an Zr unter dieser Gehaltsspanne ist zur Verhinderung eines Kornwachstums des Zr-Komplexoxides unzureichend. Ein Gehalt oberhalb dieser Gehaltsspanne führt zu einer übermäßigen Reduktion des Ce-Gehalts und hierdurch zu einer nicht akzeptablen Verringerung der Sauerstoffspeicherkapazität des Zr-Komplexoxides. Um ein gutes Ergebnis zu erzielen, sollte "x" vorzugsweise in der Spanne von 0,35 bis 0,7 liegen. Es ist festzuhalten, daß das Zr, welches in das Zr-Komplexoxid eingearbeitet wird, 1% bis 2% Hafnium (Hf) enthalten kann, das unvermeidlich in Zr-Erzen enthalten ist.

Der Grund für die Substitution von Ce in dem CeO_2 durch das andere seltene Erdmetall in fester Lösung liegt darin, daß durch diese Substitution die gleichförmige Fluoridstruktur des Zer-Komplexoxides bei Zimmertemperatur stabilisiert. Der Gehalt des anderen seltenen Erdmetalls in dem Zer-Komplexoxid, definiert als "y", liegt zwischen 0,05 und 0,3. Ein Gehalt des anderen seltenen Erdmetalls unter dieser Spanne bedingt die Schwierigkeit, eine stabile und gleichförmige Fluoridstruktur aufrechtzuerhalten, da aufgrund des Unterschiedes der Ionenradien von Ce und Zr das Zer-Komplexoxid in einen Zr enthaltenen CeO_2 -Bereich und einen Ce enthaltenen ZrO_2 -Bereich aufspaltet. Ein Gehalt des anderen seltenen Erdmetalls über dieser Spanne bedingt, daß das überschüssige seltene Erdmetall zu Nebenprodukten führen kann, während das enthaltene Ce und Zr aufgrund der relativen Gehaltsverminderung die entsprechenden Funktionen nicht mehr ausführen können. Um gute Ergebnisse zu erhalten, sollte "y" vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,2 liegen.

Das andere seltene Erdmetall "R" kann beispielsweise Y, Sc, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu umfassen. Diese seltenen Erdmetalle können einzeln oder in Kombination beigegeben werden. Ein bevorzugtes Beispiel ist Y.

Die Summe von "x" und "y", also "x+y", wird zwischen 0,2 und 0,9 gewählt. Der Gehalt an Ce in dem Zer-Komplexoxid wird durch $1-(x+y)$ dargestellt, welches zwischen 0,1 und 0,8 liegt. Die Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides wird wesentlich dadurch bestimmt, daß das Ce oxidiert oder reduziert wird und seine Valenz ändert. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache, ist das Zer-Komplexoxid nicht in der Lage, eine ausreichende Sauerstoffspeicherkapazität, wie sie benötigt wird, bereitzustellen, wenn der Gehalt an Ce zu niedrig ist. Andererseits reduziert sich der Gehalt an Zr und/oder einem anderen seltenen Erdmetall, wenn der Gehalt von Ce zu hoch ist, und diese können ihre Funktionen nicht ausreichend erfüllen. Folglich sollte der Wert von "x+y" zwischen 0,2 und 0,9, vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,6, liegen.

Das erfindungsgemäße Zer-Komplexoxid kann durch bekannte Verfahren hergestellt werden. Bei einem ersten Beispiel für ein Verfahren zur Herstellung des Zer-Komplexoxides werden die folgenden Schritte durchgeführt. Zunächst wird Wasser einem Zerkarbonatpulver beigegeben und eine Aufschlammung bereitgestellt. Als nächstes wird eine wäßrige Lösung eines Zirkoniumsalzes und eines seltenen Erdmetallsalzes in vorbestimmten stöchiometrischem Verhältnis der Aufschlammung beigegeben. Abschließend wird die erzeugte Aufschlammung nach ausreichender Vermengung wärmebehandelt und ein gewünschtes Zer-Komplexoxid erzeugt.

Das Zerkarbonatpulver kann jedes erwerbliche sein, es sollte allerdings vorzugsweise eine möglich große spezifische Oberfläche aufweisen. Zu diesem Zweck kann vorzugsweise Zerkarbonatpulver von nicht unter 0,1 μm Verwendung finden. 1 Gewichtsteil Wasser kann zu 10 bis 50 Gewichtsteilen eines solchen Zerkarbonatpulvers gegeben werden, um vorstehende Aufschlammung zu präparieren.

Das Zirkoniumsalz kann beispielsweise Zirkoniumoxychlorid, Zirkoniumoxynitrat, Zirkoniumoxisulfat oder Zirkoniumoxyazetat sein, von welchen Zirkoniumoxynitrat bevorzugt ist. Das seltene Erdmetall kann beispielsweise Sulfate, Nitrate, Hydrochloride, Phosphate, Azetate und Oxalate umfassen, obwohl ein seltenes Erdmetallnitrat bevorzugt ist. Bei der Bereitstellung obiger wäßriger Lösung wird 1 Gewichtsanteil Zirkoniumsalz (aus den obigen Beispielen ausgewählt) und des seltenen Erdmetallsalzes (aus den obigen Beispielen ausgewählt) in vorbestimmten stöchiometrischem Verhältnis in 0,1 bis 10 Gewichtsanteilen Wasser gelöst.

Wie vorstehend beschrieben, wird die auf diese Weise bereitgestellte Lösung der Aufschlammung beigegeben und die resultierende Aufschlammung nach ausreichender Vermengung wärmebehandelt. Die Wärmebehandlung umfaßt eine vorangehenden Schritt einer Vakuumtrocknung, bei welchem die Aufschlammung unter Verwendung eines Vakuumtrockners getrocknet wird, um eine vorgetrocknete Mischung zu erhalten, einen Schritt einer Wärmetrocknung, bei welchem die vorgetrocknete Mischung bei 50 bis 200°C für etwa 1 bis 48 Stunden zusätzlich getrocknet wird, und einen baking-Schritt, bei welchem die zusätzlich getrocknete Mischung bei etwa 350 bis 1000°C, vorzugsweise bei etwa 400 bis 700°C, für etwa 1 bis 12 Stunden, vorzugsweise für etwa 2 bis 4 Stunden, gebacken wird. Während des baking-Schritts sollten die baking-Bedingungen (baking-Temperatur und baking-Dauer) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Zer-Komplexoxides gewählt werden, so daß wenigstens ein Teil des Zer-Komplexoxides in Form einer festen Lösung vorliegt, um den Wärmewiderstand des Zer-Komplexoxids zu vergrößern.

Bei einem zweiten Beispiel für ein Verfahren zur Herstellung des Zer-Komplexoxides werden die folgenden Schritte durchgeführt. Zunächst wird eine gemischte Salzlösung hergestellt, welche die entsprechenden Salze von Zer, Zirkonium und einem seltenen Erdmetall (außer Zer) in gewählter Stöchiometrie enthält. Dann wird eine alkalische wäßrige Lösung oder eine organische Säure der gemischten Lösung beigegeben, so daß die entsprechenden Salze des Zer, des Zirkoniums und des seltenen Erdmetalls mitgefällt werden. Nach dem Filtern wird die erhaltene Fällung wärmebehandelt, um ein gewünschtes Zer-Komplexoxid zu erzeugen.

Bei dem zweiten Verfahren können die Zersalze zum Beispiel Sulfate, Nitrate, Hydrochloride, Phosphate, Azetate und Oxalate umfassen. Die Zirkoniumsalze können beispielsweise Zirkoniumoxychlorid, Zirkoniumoxynitrat, Zirkoniumoxisulfat oder Zirkoniumoxyazetat sein. Entsprechend obiger Beispiele an Zersalzen können die seltenen Erdmetallsalze Sulfate, Nitrate, Hydrochloride, Phosphate, Azetate und Oxalate umfassen. Die alkalische wäßrige Lösung kann beispielsweise Salmiakgeist oder wäßriges Ammoniumkarbonat sein. Desweiteren kann die organische Säure beispielsweise Oxalsäure oder Zitronensäure umfassen.

Die Wärmebehandlung bei dem zweiten Beispiel kann in derselben Weise wie bei dem ersten Beispiel durchgeführt werden.

Bei einem dritten Beispiel für ein Verfahren zur Herstellung des Zer-Komplexoxides werden die folgenden Schritte durchgeführt. Zunächst wird eine Alkoxidlösung vorbereitet, die Zer, Zirkonium und ein seltenes Erdmetall (außer Zer) in gewählter Stöchiometrie enthält. Dann wird deionisiertes Wasser zu der Alkoxidlösung gegeben, um das Zer, das Zirkonium und das seltene Erdmetall mitzufällen oder zu hydrolysieren. Nach dem Filtern wird die Fällung oder das Hydrolysat wärmebehandelt und das gewünschte Zer-Komplexoxid erzeugt.

Die Alkoxide zur Herstellung der Alkoxidlösung können bei dem dritten Beispiel Methoxide, Ethoxide, Propoxide oder Butoxide von Zer, Zirkonium und dem seltenen Erdmetall umfassen. Statt dessen sind auch Äthylenoxidzusatzsalze von Zer, Zirkonium und seltenen Erdmetallen verwendbar.

Auch die Wärmebehandlung bei dem dritten Beispiel kann in derselben Weise durchgeführt werden, wie bei dem ersten Beispiel.

Das Sauerstoff speichernde Zer-Komplexoxid vorliegender Erfindung kann vorzugsweise ein Edelmetall oder Edelmetalle tragen bzw. halten. Ein Edelmetall ist ein hervorragender Katalysator zur Reinigung von Fahrzeugabgasen über Redoxreaktionen und kann somit vorteilhaft mit dem Sauerstoff speichernden Zer-Komplexoxid vorliegender Erfindung kombiniert werden, um die Fahrzeugabgase noch effizienter zu reinigen. Des weiteren kann das getragene Edelmetall auch den Einschluß und die Freigabe des Sauerstoffs in und aus dem Zer-Komplexoxid unterstützen. Als Edelmetall können z. B. Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt und/oder Au Verwendung finden, obwohl Pd und Rh bevorzugt werden.

Alternativ und aus ähnlichem Grunde kann das Sauerstoff speichernde Zer-Komplexoxid ein oder mehrere Übergangsmetalle tragen. Diese können z. B. Fe, Co, Ni und Cu umfassen, von welchen Fe bevorzugt ist.

Die vorstehend beschriebenen Edel- oder Übergangsmetalle können auf dem Zer-Komplexoxid durch Verwendung bekannter Techniken gehalten werden. Z.B. kann zunächst eine Lösung hergestellt, die ein Salz (z. B. 1 bis 20 Gew.-%) eines Edel- oder Übergangsmetalls enthält, und das Zer-Komplexoxid dann mit dieser salzhaltigen Lösung imprägniert werden. Die für diesen Zweck verwendeten Salze können beispielsweise Nitrate (z. B. Palladiumnitrat, Rhodiumnitrat, Eisennitrat, Kobaltnitrat, Nickelnitrat, Kupfernitrat), Dinitrodiamminnitrate (z. B. Dinitrodiamminpalladiumnitrat), Amminnitrate (z. B. Amminpalladium(IV)nitrat) und Chloride (z. B. Rhodiumchlorid) umfassen. Nach dem Imprägnieren und dem Filtern wird das Zer-Komplexoxid vorzugsweise unter Erwärmung auf 50 bis 200°C für ungefähr 1 bis 48 Stunden getrocknet und anschließend bei ungefähr 50 bis 1000°C für ungefähr 1 bis 12 Stunden gebacken.

Alternativ kann der Prozeß zum Aufbringen des Edel- oder Übergangsmetalls auf dem Zer-Komplexoxid während der Herstellung des Zer-Komplexoxides erfolgen. Im Einzelnen wird hierzu eine Lösung, die ein Edel- oder Übergangsmetallsalz (welches identisch zu einem der vorstehend beschriebenen ist) enthält, zu der gemischten Salzlösung oder der Alkoxidlösung gegeben, wenn letztere Lösung ausgefällt wird, so daß das Edel- oder Übergangsmetallsalz zusammen mit den anderen vorhandenen Salzen ausfällt. Nach der Filtration wird die Fällung in derselben Weise, wie vorstehend für die Herstellung des Zer-Komplexoxides beschrieben, einer Wärmebehandlung unterzogen.

Andere Merkmale und Vorteile vorliegender Erfindung werden in folgender Detailbeschreibung bevorzugter Ausführungsformen deutlich.

Detailbeschreibung bevorzugter Ausführungsformen

Die bevorzugten Ausführungsformen vorliegender Erfindung werden nachfolgend zusammen mit einem Vergleichsbeispiel beschrieben.

[1. Ausführungsform]

Bei dieser Ausführungsform wurde ein Zer-Komplexoxid mit der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ /0,5 Gew.-% Fe hergestellt. Anschließend wurde die Beständigkeit des Zer-Komplexoxides unter schwierigen Betriebsbedingungen durch Vergleich der anfänglichen Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides mit der Sauerstoffspeicherkapazität nach dem Altern nach der Durchführung eines Redox-Alterungstestes bei hohen Temperaturen ermittelt. Die Ergebnisse der Beständigkeitsermittlung sind in anliegender Tabelle 1 aufgeführt.

Es ist festzuhalten, daß die Bezeichnung "/0,5 Gew.-% Fe" anzeigt, daß das Zer-Komplexoxid 0,5 Gew.-% Fe trägt, wobei die Prozentmenge auf Basis von nicht Fe tragendem Zer-Komplexoxid ermittelt ist. Des weiteren entsprechen in der Tabelle 1 die Abkürzungen "anf.", "n. d. A." und "Bsp." den Begriffen "anfänglich", "nach dem Altern" und "Vergleichsbeispiel". Die Numerierung entspricht der Bezifferung der Ausführungsbeispiele.

(Herstellung des Zer-Komplexoxides)

Das Zer-Komplexoxid mit obiger Zusammensetzung wurde durch das sogenannte Alkoxidverfahren hergestellt. Zunächst wurden 38,4 g (0,102 mol) Zerisopropoxid, 16,7 g (0,051 mol) Zirkoniumisopropoxid und 4,5 g (0,017 mol) Yttriumisopropoxid in 200 ml Toluol gelöst, um eine Alkoxidlösung bereitzustellen. Anschließend wurden 600 ml deionisiertes Wasser durch Tropfen über etwa 10 Minuten graduell zu der Alkoxidlösung beigegeben, um eine Hydrolyse der Alkoxide zu verursachen. Dann wurde das resultierende Hydrolysat (Zwischenprodukt) durch Verdampfen des Lösungsmittels und des Wassers von der Lösungsmischung getrennt. Danach wurde das Zwischenprodukt bei 60°C für 24 Stunden unter Ventilation getrocknet und anschließend bei 450°C für 3 Stunden in einem Elektroofen gebacken, um ein Zer-Komplexoxidpulver mit der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ herzustellen.

Um das Übergangsmetall (Fe) aufzutragen, wurden 20 ml deionisiertes Wasser zu 20 g des Zer-Komplexoxidpulvers gegeben und eine Aufschlämmung erzeugt. Des weiteren wurden 0,73 g einer Eisen(III)nitratreagenz (welche 13,8 Gew.-% Eisen enthält) in 20 ml deionisiertem Wasser gelöst und eine Eisennitratlösung mit 1 Gew.-% Eisen(III) hergestellt. Anschließend wurde die Aufschlämmung gleichförmig mit der Eisennitratlösung gemischt und im Anschluß durch Verdampfen des H_2O getrocknet. Das so erhaltene Pulver wurde weiter bei 60°C für 24 Stunden unter Ventilation getrocknet und anschließend bei 450°C für 3 Stunden in einem Elektroofen gebacken, um ein Fe tragendes Zer-Komplexoxid mit der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ /0,5 Gew.-% Fe herzustellen.

(Bestimmung der anfänglichen Sauerstoffspeicherkapazität, anf. OSC)

Als Probe wurden 18 mg des wie vorstehend beschrieben hergestellten Fe tragenden Zer-Komplexoxides genommen. Die Probe wurde zunächst in einen 50%-Sauerstoffgasstrom (der Rest war Stickstoff) bei 500°C über 15 Minuten gegeben. Anschließend wurde die Probe einem Redoxzyklus unterzogen, welcher einen alternierenden Gasfluß von 20%-igem Wasserstoff (der Rest war Stickstoff) und 50%-igem Sauerstoff (der Rest war Stickstoff) bei 500°C umfaßte. Dieser

Redoxzyklus wurde dreimal wiederholt, während das Gewicht der Probe ständig mittels einer Thermowage gemessen wurde. Das Gewicht der Probe wurde in einem Diagramm dargestellt, um den stabilsten Redoxzyklus aufzufinden, welcher als Grundlage zur Berechnung eines Unterschiedes zwischen unmittelbar nach der Oxidation gemessenem und unmittelbar nach der Reduktion gemessenem Probengewicht diente. Die berechnete Gewichts Differenz, welche für das von der Probe gespeicherte und freigegebene Sauerstoffgewicht repräsentativ ist, wurde des weiteren als Grundlage zur Berechnung der Molzahl von Sauerstoff pro mol der Probe genutzt.

(Redox-Alterungstest)

Nach der Bestimmung der anfänglichen Sauerstoffspeicherkapazität wurde die Probe anschließend einem Redox-Alterungstest unterzogen, bei welchem die Probe Gasbedingungen ausgesetzt wurde, die in vereinfachter Form die Variation aktueller Abgase eines Fahrzeuges simulieren. Im Einzelnen wurde die Probe nacheinander über 5 Minuten einem reinigenden Inertgasstrom, dann über 10 Minuten einem oxidierenden Gasstrom, dann über 5 Minuten wieder dem reinigenden Inertgasstrom und dann über 10 Minuten einem reduzierenden Gasstrom ausgesetzt, wobei dieser Zyklus während einer Gesamtzeit von 2 Stunden viermal wiederholt wurde. Der reinigende Inertgasstrom enthielt 8 Vol.-% CO_2 und 10 Vol.-% Wasserdampf, wobei der Rest N_2 war. Der oxidierende Gasstrom enthielt 1 Vol.-% O_2 , 8 Vol.-% CO_2 und 10 Vol.-% Wasserdampf, wobei der Rest N_2 war. Der reduzierende Gasstrom enthielt 1,5 Vol.-% CO , 0,5 Vol.-% H_2 und 10 Vol.-% Wasserdampf, wobei der Rest N_2 war. Des weiteren wurde die Temperatur jedes Gasstromes gleichermaßen auf 1000°C eingestellt.

(Bestimmung der Sauerstoffspeicherkapazität nach dem Altern, OSC n. d. A.)

Nach der Durchführung des Redox-Alterungstests wurde die Sauerstoffspeicherkapazität der Probe in derselben Weise bestimmt, wie bei der Bestimmung der anfänglichen Sauerstoffspeicherkapazität.

(Bestimmung der Veränderung der Sauerstoffspeicherkapazität)

In Tabelle 1 wurde die Veränderung der Sauerstoffspeicherkapazität der Probe nach folgender Gleichung berechnet. Veränderung (%) = $1 \cdot (\text{OSC n. d. A.} / \text{anf. OSC}) \times 100$.

Wie aus obiger Gleichung ersichtlich, stellt der Wert der Veränderung dar, wie sehr sich die anfängliche Sauerstoffspeicherkapazität der Probe nach dem Redox-Alterungstest verschlechtert hat.

[2. Ausführungsform]

Bei dieser Ausführungsform wurde ein Zer-Komplexoxid der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,375}\text{Y}_{0,125}\text{O}_{1,9375}/0,5$ Gew.-% Fe hergestellt. Anschließend wurde in derselben Weise, wie bei der ersten Ausführungsform, die Beständigkeit des Zer-Komplexoxides unter schwierigen Betriebsbedingungen ermittelt, indem zunächst die anfängliche Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides bestimmt, dann der Redox-Alterungstest durchgeführt, dann die Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides nach dem Altern bestimmt und zuletzt die Veränderung der Sauerstoffspeicherkapazität berechnet wurde. Die Ergebnisse der Beständigkeitsermittlung sind in Tabelle 1 dargestellt.

Das bei der zweiten Ausführungsform verwendete Zer-Komplexoxid wurde in derselben Weise hergestellt, wie das bei der ersten Ausführungsform verwendete, außer daß Zerisopropoxid, Zirkoniumisopropoxid und Yttriumisopropoxid in obigem stöchiometrischen Verhältnis, welches sich von dem Verhältnis bei der ersten Ausführungsform unterscheidet, gemischt wurden und daß die der Aufschlammung des $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,375}\text{Y}_{0,125}\text{O}_{1,9375}$ -Pulvers beizugebende Menge an Eisen(II)nitratlösung (die 1 Gew.-% Eisen enthält) geeignet angepaßt wurde, um die gewünschte Gewichtsprozentzahl an Fe auf dem Zer-Komplexoxid zu erhalten.

[3. Ausführungsform]

Bei dieser Ausführungsform wurde ein Zer-Komplexoxid der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,45}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}/0,4$ Gew.-% Co hergestellt. Anschließend wurde in derselben Weise, wie bei der ersten Ausführungsform, die Beständigkeit des Zer-Komplexoxides unter schwierigen Betriebsbedingungen ermittelt, indem zunächst die anfängliche Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides bestimmt, dann der Redox-Alterungstest durchgeführt, dann die Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides nach dem Altern bestimmt und zuletzt die Veränderung der Sauerstoffspeicherkapazität berechnet wurde. Die Ergebnisse der Beständigkeitsermittlung sind in Tabelle 1 dargestellt.

Das bei der dritten Ausführungsform verwendete Zer-Komplexoxid wurde in derselben Weise hergestellt, wie das bei der ersten Ausführungsform verwendete, außer daß Zerisopropoxid, Zirkoniumisopropoxid und Yttriumisopropoxid in obigem stöchiometrischen Verhältnis, welches sich von dem Verhältnis bei der ersten Ausführungsform unterscheidet, gemischt wurden, daß eine Kobalt(II)nitratlösung (die 1 Gew.-% Kobalt enthält) statt der Eisen(II)nitratlösung verwendet wurde und daß die der Aufschlammung des $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,45}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$ -Pulvers beizugebende Menge an Kobalt(II)nitratlösung geeignet angepaßt wurde, um die gewünschte Gewichtsprozentzahl an Co auf dem Zer-Komplexoxid zu erhalten.

[4. Ausführungsform]

Bei dieser Ausführungsform wurde ein Zer-Komplexoxid der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,6}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{1,9}/0,7$ Gew.-% Ni hergestellt. Anschließend wurde in derselben Weise, wie bei der ersten Ausführungsform, die Beständigkeit des Zer-Komplexoxides unter schwierigen Betriebsbedingungen ermittelt, indem zunächst die anfängliche Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides bestimmt, dann der Redox-Alterungstest durchgeführt, dann die Sauerstoffspeicherkapa-

zität des Zer-Komplexoxides nach dem Altern bestimmt und zuletzt die Veränderung der Sauerstoffspeicherkapazität berechnet wurde. Die Ergebnisse der Beständigkeitsermittlung sind in Tabelle 1 dargestellt.

Das bei der vierten Ausführungsform verwendete Zer-Komplexoxid wurde in derselben Weise hergestellt, wie das bei der ersten Ausführungsform verwendete, außer daß Zerisopropoxid, Zirkoniumisopropoxid und Yttriumisopropoxid in obigem stöchiometrischen Verhältnis, welches sich von dem Verhältnis bei der ersten Ausführungsform unterscheidet, gemischt wurden, daß eine Nickelnitratlösung (die 1 Gew.-% Nickel enthält) statt der Eisen(III)nitratlösung verwendet wurde und daß die der Aufschlammung des $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,6}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ -Pulvers beizugebene Menge an Nickelnitratlösung geeignet angepaßt wurde, um die gewünschte Gewichtsprozentzahl an Ni auf dem Zer-Komplexoxid zu erhalten.

[5. Ausführungsform]

Bei dieser Ausführungsform wurde ein Zer-Komplexoxid der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,375}\text{Y}_{0,125}\text{O}_{1,9375}/1,0$ Gew.-% Cu hergestellt. Anschließend wurde in derselben Weise, wie bei der ersten Ausführungsform, die Beständigkeit des Zer-Komplexoxides unter schwierigen Betriebsbedingungen ermittelt, indem zunächst die anfängliche Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides bestimmt, dann der Redox-Alterungstest durchgeführt, dann die Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides nach dem Altern bestimmt und zuletzt die Veränderung der Sauerstoffspeicherkapazität berechnet wurde. Die Ergebnisse der Beständigkeitsermittlung sind in Tabelle 1 dargestellt.

Das bei der fünften Ausführungsform verwendete Zer-Komplexoxid wurde in derselben Weise hergestellt, wie das bei der ersten Ausführungsform verwendete, außer daß Zerisopropoxid, Zirkoniumisopropoxid und Yttriumisopropoxid in obigem stöchiometrischen Verhältnis, welches sich von dem Verhältnis bei der ersten Ausführungsform unterscheidet, gemischt wurden, daß eine Kupfer(II)nitratlösung (die 1 Gew.-% Kupfer enthält) statt der Eisen(III)nitratlösung verwendet wurde und daß die der Aufschlammung des $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,375}\text{Y}_{0,125}\text{O}_{1,9375}$ -Pulvers beizugebene Menge an Kupfer(II)nitratlösung geeignet angepaßt wurde, um die gewünschte Gewichtsprozentzahl an Cu auf dem Zer-Komplexoxid zu erhalten.

[6. Ausführungsform]

Bei dieser Ausführungsform wurde ein Zer-Komplexoxid der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{1,95}/0,1$ Gew.-% Rh hergestellt. Anschließend wurde in derselben Weise, wie bei der ersten Ausführungsform, die Beständigkeit des Zer-Komplexoxides unter schwierigen Betriebsbedingungen ermittelt, indem zunächst die anfängliche Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides bestimmt, dann der Redox-Alterungstest durchgeführt, dann die Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides nach dem Altern bestimmt und zuletzt die Veränderung der Sauerstoffspeicherkapazität berechnet wurde. Die Ergebnisse der Beständigkeitsermittlung sind in Tabelle 1 dargestellt.

Das bei der sechsten Ausführungsform verwendete Zer-Komplexoxid wurde in derselben Weise hergestellt, wie das bei der ersten Ausführungsform verwendete, außer daß eine Rhodiumnitratlösung (die 0,98 Gew.-% Rhodium enthält) statt der Eisen(III)nitratlösung verwendet wurde und daß die der Aufschlammung des $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ -Pulvers beizugebene Menge an Rhodiumnitratlösung geeignet angepaßt wurde, um die gewünschte Gewichtsprozentzahl an Rh auf dem Zer-Komplexoxid zu erhalten.

[7. Ausführungsform]

Bei dieser Ausführungsform wurde ein Zer-Komplexoxid der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,45}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}/0,1$ Gew.-% Rh hergestellt. Anschließend wurde in derselben Weise, wie bei der ersten Ausführungsform, die Beständigkeit des Zer-Komplexoxides unter schwierigen Betriebsbedingungen ermittelt, indem zunächst die anfängliche Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides bestimmt, dann der Redox-Alterungstest durchgeführt, dann die Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides nach dem Altern bestimmt und zuletzt die Veränderung der Sauerstoffspeicherkapazität berechnet wurde. Die Ergebnisse der Beständigkeitsermittlung sind in Tabelle 1 dargestellt.

Das bei der siebten Ausführungsform verwendete Zer-Komplexoxid wurde in derselben Weise hergestellt, wie das bei der ersten Ausführungsform verwendete, außer daß Zerisopropoxid, Zirkoniumisopropoxid und Yttriumisopropoxid in obigem stöchiometrischen Verhältnis, welches sich von dem Verhältnis bei der ersten Ausführungsform unterscheidet, gemischt wurden, daß eine Rhodiumnitratlösung (die 0,98 Gew.-% Rhodium enthält) statt der Eisen(III)nitratlösung verwendet wurde und daß die der Aufschlammung des $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,45}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$ -Pulvers beizugebene Menge an Rhodiumnitratlösung geeignet angepaßt wurde, um die gewünschte Gewichtsprozentzahl an Rh auf dem Zer-Komplexoxid zu erhalten.

[8. Ausführungsform]

Bei dieser Ausführungsform wurde ein Zer-Komplexoxid der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,6}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}/0,05$ Gew.-% Rh hergestellt. Anschließend wurde in derselben Weise, wie bei der ersten Ausführungsform, die Beständigkeit des Zer-Komplexoxides unter schwierigen Betriebsbedingungen ermittelt, indem zunächst die anfängliche Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides bestimmt, dann der Redox-Alterungstest durchgeführt, dann die Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides nach dem Altern bestimmt und zuletzt die Veränderung der Sauerstoffspeicherkapazität berechnet wurde. Die Ergebnisse der Beständigkeitsermittlung sind in Tabelle 1 dargestellt.

Das bei der achten Ausführungsform verwendete Zer-Komplexoxid wurde in derselben Weise hergestellt, wie das bei der ersten Ausführungsform verwendete, außer daß Zerisopropoxid, Zirkoniumisopropoxid und Yttriumisopropoxid in obigem stöchiometrischen Verhältnis, welches sich von dem Verhältnis bei der ersten Ausführungsform unterscheidet, gemischt wurden, daß eine Rhodiumnitratlösung (die 0,98 Gew.-% Rhodium enthält) statt der Eisen(III)nitratlösung verwendet wurde und daß die der Aufschlammung des $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,6}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ -Pulvers beizugebene Menge an Rhodiumnitrat-

lösung geeignet angepaßt wurde, um die gewünschte Gewichtsprozentzahl an Rh auf dem Zer-Komplexoxid zu erhalten.

[9. Ausführungsform]

Bei dieser Ausführungsform wurde ein Zer-Komplexoxid der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{1,95}/0,1$ Gew.-% Pd hergestellt. Anschließend wurde in derselben Weise, wie bei der ersten Ausführungsform, die Beständigkeit des Zer-Komplexoxides unter schwierigen Betriebsbedingungen ermittelt, indem zunächst die anfängliche Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides bestimmt, dann der Redox-Alterungstest durchgeführt, dann die Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides nach dem Altern bestimmt und zuletzt die Veränderung der Sauerstoffspeicherkapazität berechnet wurde. Die Ergebnisse der Beständigkeitsermittlung sind in Tabelle 1 dargestellt.

Das bei der neunten Ausführungsform verwendete Zer-Komplexoxid wurde in derselben Weise hergestellt, wie das bei der ersten Ausführungsform verwendete, außer daß eine Palladiumnitratlösung (die 4,399 Gew.-% Palladium enthält) statt der Eisen(III)nitratlösung verwendet wurde und daß die der Aufschlammung des $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ -Pulvers beizugebene Menge an Palladiumnitratlösung geeignet angepaßt wurde, um die gewünschte Gewichtsprozentzahl an Pd auf dem Zer-Komplexoxid zu erhalten.

[10. Ausführungsform]

Bei dieser Ausführungsform wurde ein Zer-Komplexoxid der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,45}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}/0,05$ Gew.-% Pd hergestellt. Anschließend wurde in derselben Weise, wie bei der ersten Ausführungsform, die Beständigkeit des Zer-Komplexoxides unter schwierigen Betriebsbedingungen ermittelt, indem zunächst die anfängliche Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides bestimmt, dann der Redox-Alterungstest durchgeführt, dann die Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides nach dem Altern bestimmt und zuletzt die Veränderung der Sauerstoffspeicherkapazität berechnet wurde. Die Ergebnisse der Beständigkeitsermittlung sind in Tabelle 1 dargestellt.

Das bei der zehnten Ausführungsform verwendete Zer-Komplexoxid wurde in derselben Weise hergestellt, wie das bei der ersten Ausführungsform verwendete, außer daß Zersopropoxid, Zirkoniumisopropoxid und Yttriumisopropoxid in obigem stöchiometrischen Verhältnis, welches sich von dem Verhältnis bei der ersten Ausführungsform unterscheidet, gemischt wurden, daß eine Palladiumnitratlösung (die 8,337 Gew.-% Palladium enthält) statt der Eisen(III)nitratlösung verwendet wurde und daß die der Aufschlammung des $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,45}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$ -Pulvers beizugebene Menge an Palladiumnitratlösung geeignet angepaßt wurde, um die gewünschte Gewichtsprozentzahl an Pd auf dem Zer-Komplexoxid zu erhalten.

[11. Ausführungsform]

Bei dieser Ausführungsform wurde ein Zer-Komplexoxid der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,6}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}/0,2$ Gew.-% Pd hergestellt. Anschließend wurde in derselben Weise, wie bei der ersten Ausführungsform, die Beständigkeit des Zer-Komplexoxides unter schwierigen Betriebsbedingungen ermittelt, indem zunächst die anfängliche Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides bestimmt, dann der Redox-Alterungstest durchgeführt, dann die Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides nach dem Altern bestimmt und zuletzt die Veränderung der Sauerstoffspeicherkapazität berechnet wurde. Die Ergebnisse der Beständigkeitsermittlung sind in Tabelle 1 dargestellt.

Das bei der elften Ausführungsform verwendete Zer-Komplexoxid wurde in derselben Weise hergestellt, wie das bei der ersten Ausführungsform verwendete, außer daß Zersopropoxid, Zirkoniumisopropoxid und Yttriumisopropoxid in obigem stöchiometrischen Verhältnis, welches sich von dem Verhältnis bei der ersten Ausführungsform unterscheidet, gemischt wurden, daß eine Palladiumnitratlösung (die 8,337 Gew.-% Palladium enthält) statt der Eisen(III)nitratlösung verwendet wurde und daß die der Aufschlammung des $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,6}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ -Pulvers beizugebene Menge an Palladiumnitratlösung geeignet angepaßt wurde, um die gewünschte Gewichtsprozentzahl an Pd auf dem Zer-Komplexoxid zu erhalten.

[12. Ausführungsform]

Bei dieser Ausführungsform wurde ein Zer-Komplexoxid der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ hergestellt. Anschließend wurde in derselben Weise, wie bei der ersten Ausführungsform, die Beständigkeit des Zer-Komplexoxides unter schwierigen Betriebsbedingungen ermittelt, indem zunächst die anfängliche Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides bestimmt, dann der Redox-Alterungstest durchgeführt, dann die Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides nach dem Altern bestimmt und zuletzt die Veränderung der Sauerstoffspeicherkapazität berechnet wurde. Die Ergebnisse der Beständigkeitsermittlung sind in Tabelle 1 dargestellt.

Das bei der zwölften Ausführungsform verwendete Zer-Komplexoxid wurde in derselben Weise hergestellt, wie das bei der ersten Ausführungsform verwendete, außer daß der Fe aufbringende Verfahrensschritt der ersten Ausführungsform nicht durchgeführt wurde.

[13. Ausführungsform]

Bei dieser Ausführungsform wurde ein Zer-Komplexoxid der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{1,95}/0,1$ Gew.-% Pt hergestellt. Anschließend wurde in derselben Weise, wie bei der ersten Ausführungsform, die Beständigkeit des Zer-Komplexoxides unter schwierigen Betriebsbedingungen ermittelt, indem zunächst die anfängliche Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides bestimmt, dann der Redox-Alterungstest durchgeführt, dann die Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides nach dem Altern bestimmt und zuletzt die Veränderung der Sauerstoffspeicherkapazität berechnet wurde. Die Ergebnisse der Beständigkeitsermittlung sind in Tabelle 1 dargestellt.

Das bei der dreizehnten Ausführungsform verwendete Zer-Komplexoxid wurde in derselben Weise hergestellt, wie das bei der ersten Ausführungsform verwendete, außer daß eine Dinitrodiamminplatinlösung (die 4,569 Gew.-% Platin enthält) statt der Eisen(III)nitratlösung verwendet wurde und daß die der Aufschlämmung dem $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ -Pulvers beizugebende Menge an Dinitrodiamminplatinlösung geeignet angepaßt wurde, um die gewünschte Gewichtsprozentzahl an Pt auf dem Zer-Komplexoxid zu erhalten.

[14. Ausführungsform]

Bei dieser Ausführungsform wurde ein Zer-Komplexoxid der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,45}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}/0,1$ Gew.-% Pt hergestellt. Anschließend wurde in derselben Weise, wie bei der ersten Ausführungsform, die Beständigkeit des Zer-Komplexoxides unter schwierigen Betriebsbedingungen ermittelt, indem zunächst die anfängliche Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides bestimmt, dann der Redox-Alterungstest durchgeführt, dann die Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides nach dem Altern bestimmt und zuletzt die Veränderung der Sauerstoffspeicherkapazität berechnet wurde. Die Ergebnisse der Beständigkeitsermittlung sind in Tabelle 1 dargestellt.

Das bei der vierzehnten Ausführungsform verwendete Zer-Komplexoxid wurde in derselben Weise hergestellt, wie das bei der ersten Ausführungsform verwendete, außer daß Zerisopropoxid, Zirkoniumisopropoxid und Yttriumisopropoxid in obigem stöchiometrischen Verhältnis, welches sich von dem Verhältnis bei der ersten Ausführungsform unterscheidet, gemischt wurden, daß eine Dinitrodiamminplatinlösung (die 4,569 Gew.-% Platin enthält) statt der Eisen(III)nitratlösung verwendet wurde und daß die der Aufschlämmung des $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,45}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$ -Pulvers beizugebende Menge an Dinitrodiamminplatinlösung geeignet angepaßt wurde, um die gewünschte Gewichtsprozentzahl an Pt auf dem Zer-Komplexoxid zu erhalten.

[15. Ausführungsform]

Bei dieser Ausführungsform wurde ein Zer-Komplexoxid der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,6}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}/0,1$ Gew.-% Pt hergestellt. Anschließend wurde in derselben Weise, wie bei der ersten Ausführungsform, die Beständigkeit des Zer-Komplexoxides unter schwierigen Betriebsbedingungen ermittelt, indem zunächst die anfängliche Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides bestimmt, dann der Redox-Alterungstest durchgeführt, dann die Sauerstoffspeicherkapazität des Zer-Komplexoxides nach dem Altern bestimmt und zuletzt die Veränderung der Sauerstoffspeicherkapazität berechnet wurde. Die Ergebnisse der Beständigkeitsermittlung sind in Tabelle 1 dargestellt.

Das bei der fünfzehnten Ausführungsform verwendete Zer-Komplexoxid wurde in derselben Weise hergestellt, wie das bei der ersten Ausführungsform verwendete, außer daß Zerisopropoxid, Zirkoniumisopropoxid und Yttriumisopropoxid in obigem stöchiometrischen Verhältnis, welches sich von dem Verhältnis bei der ersten Ausführungsform unterscheidet, gemischt wurden, daß eine Dinitrodiamminplatinlösung (die 4,569 Gew.-% Platin enthält) statt der Eisen(III)nitratlösung verwendet wurde und daß die der Aufschlämmung des $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,6}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ -Pulvers beizugebende Menge an Dinitrodiamminplatinlösung geeignet angepaßt wurde, um die gewünschte Gewichtsprozentzahl an Pt auf dem Zer-Komplexoxid zu erhalten.

[Vergleichsbeispiel]

Bei diesem Vergleichsbeispiel wurde ein Zeroxid (CeO_2) statt eines Zer-Komplexoxides hergestellt. Anschließend wurde in derselben Weise, wie bei der ersten Ausführungsform, die Beständigkeit des Zeroxides unter schwierigen Betriebsbedingungen ermittelt, indem zunächst die anfängliche Sauerstoffspeicherkapazität des Zeroxides bestimmt, dann der Redox-Alterungstest durchgeführt, dann die Sauerstoffspeicherkapazität des Zeroxides nach dem Altern bestimmt und zuletzt die Veränderung der Sauerstoffspeicherkapazität berechnet wurde. Die Ergebnisse der Beständigkeitsermittlung sind in Tabelle 1 dargestellt.

Das bei dem Vergleichsbeispiel verwendete Zeroxid wurde in derselben Weise hergestellt, wie das bei der ersten Ausführungsform verwendete Zer-Komplexoxid, außer daß lediglich eine Zerisopropoxidlösung statt eine Alkoxidlösung verwendet wurde (da Zirkonium und Yttrium nicht eingeschlossen waren) und daß der Fe aufbringende Verfahrensschritt nicht durchgeführt wurde.

[Ergebnis]

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich weist das Zer-Komplexoxid nach den Ausführungsformen eine höhere anfängliche Sauerstoffspeicherkapazität (anf. OSC) als das Vergleichsbeispiel auf, während es einem geringeren Abfall bzw. einer geringeren Veränderung zwischen anfänglicher Sauerstoffspeicherkapazität (anf. OSC) und Sauerstoffspeicherkapazität nach dem Altern (OSC n. d. A.) unterliegt. Dieses bedeutet, daß das erfindungsgemäße Zer-Komplexoxid eine höhere Sauerstoffspeicherkapazität selbst unter wiederholter Verwendung bei hohen Temperaturen aufrecht erhalten kann.

Des weiteren zeigen die hinsichtlich der ersten und zweiten Ausführungsformen erhaltenen Ergebnisse, daß das Fe tragende Zer-Komplexoxid eine besonders hohe Sauerstoffspeicherkapazität sowohl vor als auch nach dem Redox-Alterungstest aufweist, während es nur einem geringen Abfall in seiner Sauerstoffspeicherkapazität nach dem Redox-Alterungstest unterliegt.

Darüber hinaus zeigt ein Vergleich der zwölften Ausführungsform mit den anderen Ausführungsformen, daß das Zer-Komplexoxid vorzugsweise eine Edelmetall- oder Übergangsmetall tragen sollte.

Im Ergebnis kann festgehalten werden, daß das Zer-Komplexoxid nach vorliegender Erfindung vorteilhaft bei einem Drei-Wege-Katalysator Verwendung finden kann, der in der Nähe eines Fahrzeugmotors montiert ist, wo sehr hohe Betriebstemperaturen erwartet werden.

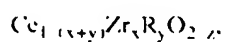
Tabelle 1

Nr.	Zusammensetzung	anf. OSC*	OSC* n. d. A.	Verände- rung in %
1	$\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ / 0,5 Gew.-% Fe	44	40	9,1
2	$\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,375}\text{Y}_{0,125}\text{O}_{1,9375}$ / 0,5 Gew.-% Fe	34	44	-, -
3	$\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,45}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$ / 0,4 Gew.-% Co	31	28	9,7
4	$\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,6}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ / 0,7 Gew.-% Ni	17	17	0
5	$\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,375}\text{Y}_{0,125}\text{O}_{1,9375}$ / 1,0 Gew.-% Cu	29	27	6,9
6	$\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ / 0,1 Gew.-% Rh	44	30	31,8
7	$\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,45}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$ / 0,1 Gew.-% Rh	35	30	14,3
8	$\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,6}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ / 0,05 Gew.-% Rh	18	25	-, -
9	$\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ / 0,1 Gew.-% Pd	43	29	32,8
10	$\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,45}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$ / 0,05 Gew.-% Pd	33	27	18,2
11	$\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,6}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ / 0,2 Gew.-% Pd	18	24	-, -
12	$\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	22	11	50
13	$\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ / 0,1 Gew.-% Pt	44	30	31,8
14	$\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,45}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$ / 0,1 Gew.-% Pt	34	31	8,8
15	$\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,6}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ / 0,1 Gew.-% Pt	18	20	-, -
Bsp	CeO_2	2	0	100

*Die Einheit der Sauerstoffspeicherkapazität (OSC) ist:
 $(1/1000) \times (\text{mol O}_2 / \text{mol Oxid})$

Patentansprüche

1. Ein Sauerstoffspeicherndes Zr-Komplexoxid mit folgender Formel:



wobei "R" ein seltenes Erdmetall oder seltene Erdmetalle außer Zr darstellt, wobei "z" den durch die Valenz des enthaltenen seltenen Erdmetalls bestimmten Grad an Sauerstoffmangel darstellt und wobei $0,2 \leq x+y \leq 0,9$, $0,1 \leq x \leq 0,8$ und $0,05 \leq y \leq 0,3$ ist.

2. Sauerstoffspeicherndes Zr-Komplexoxid nach Anspruch 1, bei welchem in der Formel die Beziehungen $0,4 \leq x+y \leq 0,8$, $0,35 \leq x \leq 0,7$ und $0,05 \leq y \leq 0,2$ eingehalten werden.

3. Sauerstoffspeicherndes Zr-Komplexoxid nach Anspruch 1 oder 2, bei welchem das seltene Erdmetall Y ist.

4. Sauerstoffspeicherndes Zr-Komplexoxid nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei welchem wenigstens ein Teil des Zr-Komplexoxids eine feste Lösung ist.

5. Sauerstoffspeicherndes Zr-Komplexoxid nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei welchem das Zr-Komplexoxid ein Edelmetall oder Edelmetalle trägt.

6. Sauerstoffspeicherndes Zr-Komplexoxid nach Anspruch 5, bei welchem das Edelmetall Pd und/oder Rh umfaßt.

7. Sauerstoffspeicherndes Zr-Komplexoxid nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei welchem das Zr-Komplexoxid ein Übergangsmetall oder Übergangsmetalle trägt.

8. Sauerstoffspeicherndes Zr-Komplexoxid nach Anspruch 7, bei welchem das Übergangsmetall aus einer Gruppe aus Fe, Co, Ni und Cu gewählt ist.

9. Sauerstoffspeicherndes Zr-Komplexoxid nach Anspruch 8, bei welchem das Übergangsmetall Fe ist.